

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160024

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl. C08L101/00
B32B 25/04
B60C 1/00
C08K 3/34
C08K 7/00
C08L 21/00
C08L 23/22
C08L 77/00

(21)Application number : 10-332615

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 24.11.1998

(72)Inventor : HARA YUICHI
YAMAUCHI SHIGERU
KANARI DAISUKE
SOEDA YOSHIHIRO

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION WITH EXCELLENT GAS BARRIER PROPERTIES AND LAMINATED PRODUCT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic elastomer composition excellent in gas barrier properties, and a laminated product material using the same.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition (D) has a dynamically crosslinked rubber phase (B) dispersed in a thermoplastic resin (A), a part or the entire of which is a nano-composite product (C) of a thermoplastic resin and a laminar clay mineral, and a thermoplastic elastomer composition has a phase structure in which the nano-composite product (C) is flatly dispersed in a thermoplastic elastomer composition (E) comprising the thermoplastic resin (A) and the dynamically crosslinked rubber (B) or the thermoplastic elastomer composition (D).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-160024
(P2000-160024A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーエーエー (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/04		B 3 2 B 25/04	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	Z
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
7/00		7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-332615	(71) 出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成10年11月24日 (1998. 11. 24)	(72) 発明者	原 祐一 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72) 発明者	山内 茂 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー性に優れた熱可塑性エラストマー組成物およびそれを使用した積層体

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリアー性に優れた熱可塑性エラストマー組成物およびそれを用いた積層体材料を提供する。

【解決手段】 1) 熱可塑性樹脂 (A) 中に動的に架橋されたゴム相 (B) が分散し、(A) の一部または全部が熱可塑性樹脂と層状粘土鉱物のナノ複合体 (C) である熱可塑性エラストマー組成物 (D)。および、
2) 熱可塑性樹脂 (A) と動的に架橋されたゴム (B) からなる熱可塑性エラストマー組成物 (E) または前記熱可塑性エラストマー組成物 (D) 中に、前記ナノ複合体 (C) を偏平状に分散した相構造を有する熱可塑性エラストマー組成物。

(2)

特開2000-160024

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂（A）中に動的に架橋されたゴム相（B）が分散し、（A）の一部または全部が熱可塑性樹脂と層状粘土鉱物のナノ複合体（C）である熱可塑性エラストマー組成物（D）。

【請求項2】 熱可塑性樹脂（A）と動的に架橋されたゴム相（B）からなる熱可塑性エラストマー組成物

（E）または請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物（D）中に、熱可塑性樹脂と層状粘土鉱物のナノ複合体（C）を扁平状に分散した相構造を有する熱可塑性エ

ラストマー組成物。
【請求項3】 前記（A）と（C）の組成比（重量％）が、（A）／（C）＝70／30～0／100である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 前記（C）のナノ複合体がポリアミド系樹脂／モンモリロナイトである請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 前記（A）の樹脂がポリアミド系樹脂である請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 前記（B）のゴムがブチル系のゴムである請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 前記請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いた積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状粘土鉱物のナノ複合体を用いることで、柔軟性と耐久性に加えて、低気体透過性を一段と向上させた熱可塑性エラストマー組成物およびこれを使用した積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明者等は、これまで、特定の熱可塑性樹脂マトリクス中に特定のゴムエラストマー成分を不連続相として分散させてなる、耐空気透過性と柔軟性とのバランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物を提案し（特開平8-259741号公報）、また、当該熱可塑性エラストマー組成物における熱可塑性樹脂成分の溶解粘度（ η 。）とゴムエラストマー成分の溶解粘度（ η 。）および該エラストマー成分と熱可塑性樹脂成分の溶

2

て、しかも柔軟性、耐油性、耐寒性および耐熱性を有するような熱可塑性エラストマー組成物についても既に提案している（特開平10-114840号公報）。

【0003】また、特開平9-227778号公報によれば、ポリマー中に粘土鉱物を分子レベルで均一に分散させた複合化粘土を非極性ポリマー中に分散させた粘土複合材料が提供され、該材料により、気体または液体に対する遮断性、機械的強度、および耐クリープ性を改良できることが提示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐久性、柔軟性に優れ、耐ガス透過性を一層改善した熱可塑性エラストマー組成物、およびそれを用いた積層体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第1の態様として、熱可塑性樹脂（A）中に動的に架橋されたゴム相（B）が分散し、（A）の一部または全部が熱可塑性樹脂と層状粘土鉱物のナノ複合体（C）である熱可塑性エラストマー組成物（D）が提供される。

【0006】また、本発明によれば、第2の態様として、熱可塑性樹脂（A）と動的に架橋されたゴム相（B）からなる熱可塑性エラストマー組成物（E）または前記の熱可塑性エラストマー組成物（D）中に、熱可塑性樹脂と層状粘土鉱物のナノ複合体（C）を扁平状に分散した相構造を有する熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0007】また、本発明によれば、前記（A）と（C）の組成比（重量％）が、（A）／（C）＝70／30～0／100であること、前記（C）のナノ複合体がポリアミド系樹脂／モンモリロナイトであること、前記（A）の樹脂が、ポリアミド系樹脂であること、あるいは前記（B）のゴムがブチル系のゴムであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0008】さらに、本発明によれば、前記の各熱可塑性エラストマー組成物を用いた積層体が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】柔軟で耐久性があり、しかも低気体透過性に優れた熱可塑性エラストマー組成物については、前述したような本発明者等の開発になる熱可塑性樹

(3)

特開2000-160024

3

層として配合することによって、前記のものに比して一層気体透過性の低い熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出したものである。

【0010】本発明で用いる「熱可塑性樹脂と層状粘土鉱物のナノ複合体」は、層状粘土鉱物の各層が剥離して熱可塑性樹脂のマトリクス中にナノオーダーで均一分散したものであり、更に詳しく説明すれば、例えば、多数の非極性側鎖を有するポリシロキサンまたはポリオキシアルキレンからなるマトリクス分子の中に、層状粘土鉱物が層単位に無限の膨潤状態で分散した複合化粘土と、この複合化粘土を分散させている非極性ポリマーとを有する粘土複合材料であって、前記層状粘土鉱物の層間には、マトリクス分子の少なくとも一部と有機オニウムイオンの少なくとも一部とが介入しており、かつ、有機オニウムイオンに対してはイオン結合していることを特徴とする粘土複合材料である。したがって、この粘土複合材料は、ガスバリアー性が高く、液体浸透性も低く、更に、靱性を保持しながら高強力、高弾性を有するという特徴を有している。そして、かかる粘土複合材料自体は、本願前に、例えば特開昭62-74957号公報、特開平1-198645号公報および特開平9-227778号公報等によって既に公知のものであり、商業的に入手可能である。本発明では、ガスバリアー性に優れ、液体浸透性も低く、また、靱性を保持しつつ、高強力および高弾性を保有する性質にも優れているポリアミド樹脂/モンモリロナイト系のナノ複合体が好ましく使用される。

【0011】本発明の熱可塑性エラストマー組成物において使用される熱可塑性マトリクス樹脂(A)成分としては、ナイロン11(N11)、ナイロン12(N12)、ナイロン610(N610)、ナイロン612(N612)、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン66/PP共重合体、ナイロン66/PPS共重合体のようなポリアミド系樹脂およびポリエーテルエステルアミドエラストマー、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリブチレンテレフタレート/テトラメチレングリコール共重合体、ポリアリレート(PAR)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミド酸/ポリブチレンテレフタレート共重合体のようなポリエステル系樹

4

うなポリビニル系樹脂；酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロースのようなセルロース系樹脂；ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロロフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体(ETFE)のようなフッ素系樹脂および芳香族イミドのようなイミド系樹脂などを挙げることができる。上記の熱可塑性樹脂のうち、特にポリアミド系樹脂およびポリエーテルエステルアミドエラストマーをマトリクス材として用いることが、その耐

10 袖、耐熱、柔軟性に優れることで好ましい。

【0012】また、本発明における、前記ゴム/マトリクス樹脂より成る熱可塑性エラストマー組成物を形成するゴム(B)成分としては、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム(IIR)、エポキシ化天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、水素化NBR、水素化SBRのようなジエン系ゴムおよびその水素化合物；エチレンプロピレンゴム(EPDM、EPM)、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム(M-EPM)、ブチルゴム(BIR)、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム(ACM)、アイオノマーのようなオレフィン系ゴム；Br-IIR、Cl-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化合物(Br-IPMS)、クロロブレンゴム(CR)、ヒドリンゴム(CHC、CHR)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、塩素化ポリエチレン(CM)、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン(M-CM)のような含ハロゲンゴム；メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴムのようなシリコンゴム；ポリスルフィドゴムのような含イオンゴム；ビニリデンフルオリド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴムのようなフッ素ゴム；スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーのような熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。上記ゴム成分のうち、特にブチル系ゴム、中でもハロゲン化イソオレフィン/パラアルキルスチレン共重合体(例えば、EXX

30

40

(4)

特開2000-160024

5

る前記ゴム／マトリクス樹脂より成る熱可塑性エラストマー組成物を形成するゴム組成物とマトリクスを形成する熱可塑性樹脂組成物の組成比（重量比）は、いずれの場合も通常10/90～90/10、好ましくは20/80～85/15で用いられる。

【0015】前述の熱可塑性樹脂組成物とゴム組成物との相溶性が異なる場合は、相溶化剤を配合することにより、両者を相溶化させるのが好ましい。相溶化剤を配合することにより、熱可塑性樹脂組成物とゴム組成物の界面張力が低下し、分散相を形成しているゴム粒子径が微細になることから、両成分の特性はより有効に発現されることになる。そのような相溶化剤としては、一般的に、熱可塑性樹脂およびゴム成分の両方または片方の構造を有する共重合体、あるいは熱可塑性樹脂またはゴム成分と反応可能なエポキシ基、カルボニル基、ハロゲン基、アミノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合体の構造をとるものとすることができる。これらは混合される熱可塑性樹脂とエラストマー成分の種類によって選定すればよいが、通常使用されるものには、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、エポキシ変性スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン/エチレン-ブチレンブロック共重合体（SEBS）およびそのマレイン酸変性物、EPDM、EPDM/スチレンまたはEPDM/アクリロニトリルグラフト共重合体およびそのマレイン酸変性物、スチレン/マレイン酸共重合体、反応性フェノキシ樹脂等を挙げることができる。かかる相溶化剤の配合量には特に限定はないが、好ましくはポリマー成分（熱可塑性樹脂とゴム成分の総和）100重量部に対して、0.5～20重量部がよい。また、この相溶化剤により、分散相のゴム粒子径は10μm以下、更には5μm以下、特に0.1～2μmとすることが好ましい。

【0016】なお、ゴム組成物を動的に加硫する場合の加硫剤、加硫助剤、加硫条件（温度、時間）等は、添加するゴム組成物の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤（架橋剤）を用いることができる。具体的には、硫黄系加硫剤としては粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、ジモルフォリン

6

1～20 phr 程度用いることができる。更に、フェノール樹脂系の加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示でき、例えば、1～20 phr 程度用いることができる。

【0018】その他の配合成分として、亜鉛華（5 phr 程度）、酸化マグネシウム（4 phr 程度）、リサーチ（10～20 phr 程度）、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン（2～10 phr 程度）、メチレンジアニリン（0.2～10 phr 程度）が例示できる。

【0019】また、必要に応じて、加硫促進剤を添加してもよい。加硫促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な加硫促進剤を、例えば、0.5～2 phr 程度用いることができる。具体的には、アルデヒド・アンモニア系加硫促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等、グアニジン系加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン等、チアゾール系加硫促進剤としては、ジベンゾチアジルスルファイド（DM）、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩等、スルフェンアミド系加硫促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド（CBS）、N-オキシジエチレンベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N-1-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-（チモールポリニルジチオ）ベンゾチアゾール等、チウラム系加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド（TMTD）、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド（TMTM）、ジベンタメチレンチウラムテトラサルファイド等、ジチオ酸塩系加硫促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-n-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Te-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、Bi-ジメチルジチオカーバメート等、チオウレ